钴含量对 Ni-Fe 基高温合金在模拟燃煤锅炉烟灰/气环境中腐蚀行为的影响

黄锦阳[1]，鲁金涛[1]，李琰[1,2]，杨珍[1]，周永莉[1]，谷月峰[1]
1 西安热工研究院有限公司 国家能源清洁高效火力发电技术研发中心 西安 710032；
2 西安科技大学 材料科学与工程学院 西安 710054

摘要：设计 4 种不同 Co 含量 6%-20%（质量分数， %）的镍铁基模型高温合金，在模拟锅炉煤粉燃烧烟灰/气环境中研究了模型合金 750℃的腐蚀行为。结果表明，500h 腐蚀后，Co 含量对合金的腐蚀动力学影响较小，但最高 Co 含量合金具有最低的腐蚀速率。合金腐蚀产物层结构连续完整，主要为富 Cr 氧化物，另有少量 $NiCr_2O_3$、硫化物以及富 Al 的内氧化腐蚀产物。但是，随着 Co 含量升高，合金的氧化膜厚度减小，内氧化程度减弱。

关键词：钴含量；Ni-Fe 基合金；腐蚀；煤灰；烟气；
中图分类号：TG172　　　　　　**文献标识码**：A

Effect of Cobalt Content on the Corrosion Behavior of Ni-Fe Based Superalloys in Simulated Coal Ash/ Gas Environment

HUANG Jinyang[1]，LU Jintao[1]，LI Yan[1,2]，YANG Zhen[1]，ZHOU Yongli[1]，GU Yuefeng[1]

1 Xi' an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., National Energy R & D Center of Clean and High-Efficiency Fossil-Fired Power Generation Technology, Xi' an, 710032，China;
2 Xi' an University of Science and Technology, College of Materials Science and Engineering, Xi' an, 710054,China;

Abstract: 4 kinds of Ni-Fe based model superalloys with different Co content (6 wt.%~20 wt.%) were prepared. The corrosion behavior ofthese model superalloys was investigated in simulated coal ash/ gas environment at 750℃. The results showed that the Co content had less effect on the corrosion kinetics of the model alloys, but the corrosion rate of model alloy with the highest Co content was the lowest. A dense of corrosion layer without cracks was observed, and Cr-rich oxideswas the main corrosion product for all of samples. However, a small amount of $NiCr_2O_3$, sulfide and rich Al internal oxidation corrosion products are discovered. The oxide film thickness and the internal oxidation degree of Ni-Fe based model superalloys, are reduced with the increase of Co content.

Key words：cobalt content； Ni-Fe based superalloy；corrosion；coal ash；flue gas；

基金项目：国家自然科学基金项目（51301130，51401163）；华能集团科技项目 HNKJ15-H02，HNKJ15-H04。

作者简介：黄锦阳（1988—），男，硕士，工程师，主要研究方向为电站锅炉设备腐蚀与防护等，E-mail：huangjinyang@tpri.com.cn。
通讯作者：鲁金涛，E-mail：lujintao@tpri.com.cn，研究方向为电站金属材料高温腐蚀与防护

1 前言

电厂锅炉受热面烟气侧的高温腐蚀已成为电站安全运行的重大隐患，受热面金属的腐蚀主要由煤粉燃烧后的碱金属、硫酸盐、钒以及气氛中的 SO_x、H_2S 等因素导致[1-3]。研究表明，在现役锅炉服役环境中，低熔点硫酸盐沉积物（熔点均在 400℃~900℃范围）是导致锅炉管高温腐蚀的主要原因[4]。随着火电机组运行参数不断提高，下一代先进超超临界机组的目标参数增至 700℃/35MPa，受热面壁温将会提高到 750℃以上，这对锅炉管合金的抗烟灰

/气腐蚀性能及腐蚀-应力协同环境中合金的组织稳定性都提出更苛刻的要求，先进超超临界锅炉过再热器合金在服役温度下 2×10^5h 腐蚀损失小于 2mm[5]。

火电机组在高运行参数下，烟气侧锅炉管使用的 9%~12%Cr 马氏体耐热钢和现役奥氏体不锈钢已经远远不能满足要求，需要寻找性能更好替代钢种或设计新的合金，而高温性能更好的 Ni/Ni-Fe 基高温合金以及基于这类合金所设计出的新型 Ni/Ni-Fe 基高温合金或成为首选材料[6-8]。美国电力科学研究院（EPRI）对当前锅炉所使用的合金材料进行了研究，指出 Inconel 617、Haynes 230、Inconel 617B、Nimonic 263 和 Inconel 740 等合金均能够满足 700℃等级 A-USC 锅炉管对于持久强度的要求[9-11]；考虑到高温合金的抗煤灰/烟气腐蚀性能，从合金设计理论角度看，可通过调整合金中 Cr、Al、Si、Co 等元素的百分含量来实现；该方面研究内容较多，如林富生等[12]研究了 700℃锅炉用不同 Cr 含量候选合金 Haynes 230，CCA 617，Nimonic 263、Inconel 740 及 Inconel 740H 的耐煤灰/烟气腐蚀性能，结果表明含有高 Cr 含量(25%Cr)的 Inconel 740 合金具有最佳的抗煤灰和抗烟气腐蚀性能，Inconel 740H 与 Inconel 740 耐蚀性相当；陈民芳等人[13]研究了 Cr、Si 含量对合金整体性能的影响，结果表明 Cr、Si 含量的增加可改善镍基合金抗熔盐高温腐蚀的能力；但是，在该类合金中，Co 作为合金化元素，一直被认为是主要用于改善合金的力学性能[14-16]；目前，有关 Co 含量对合金抗腐蚀性能的影响研究主要集中在更高的服役环境中[17]，如颜雨飞等[18]在 900℃研究了不同含量 Co 对新型奥氏体不锈钢抗硫酸钠熔盐热腐蚀性能的影响，结果表明在该不锈钢中添加 Co 能够一定程度上改善和提高其抗硫酸钠熔盐热腐蚀性能，也能有效延缓 S 在不锈钢基体中的扩散，减缓硫化-氧化速率从而改善和提高合金的抗热腐蚀性能；另有研究表明，1000℃下 S 在钴基合金的扩散速度比在镍基合金下慢两个数量级，钴基合金的抗热腐蚀性能优于镍基合金，表明钴对合金抗热腐蚀性能是有益的。但是，锅炉高温受热面壁温主要集中 450-800℃，有关 Co 对电站锅炉用 Ni/Ni-Fe 基高温合金在煤灰/烟气环境下耐蚀性能的研究报道并不多。

本文以正在研发的 700℃超超临界锅炉末级过/再热器用新型 Ni-Fe 基模型高温合金为基础，设计并制备了不同 Co 含量的模型合金，研究了合金在模拟燃煤电厂烟灰/气环境下的高温腐蚀行为，探讨了 Co 含量对合金耐腐蚀性能的影响规律及腐蚀机理。

2 实验方法

以 Ni-Fe 基高温合金为基体，通过非自耗真空感应熔炼制备 Co 含量 6%-20%（质量分数，%）的模型合金，合金熔炼所用原料均为高纯金属（纯度>99.99%）。铸锭经均匀化（1200℃×12h）、热轧（>1000℃）、热处理（800℃×16h、空冷）后切除表面氧化层、并切割为尺寸 10mm×10mm×2mm 的试片，依次用 280#、600#、800#、1000#和 1200#砂纸磨制后用丙酮超声清洗，吹干备用。4 种合金实测化学成分如表 1 所示。

表 1 模型合金化学成分（wt.%）

Table 1 Chemical compositions of the model alloy (mass.%)

Alloy	Co	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni
No. 1	6	1.2	0.1	1.0	22	1.5	25	Bal.
No. 2	9	1.2	0.1	1.0	22	1.5	25	Bal.
No. 3	12	1.2	0.1	1.0	22	1.5	25	Bal.
No. 4	20	1.2	0.1	1.0	22	1.5	25	Bal.

腐蚀实验在 750℃下模拟锅炉煤粉燃烧烟灰/气环境中进行，实验装置如图 1 所示。烟灰和烟气成分分别为 6% Fe_2O_3 + 2% Na_2SO_4 + 2% K_2SO_4 + 29% $CaSO_4$ +39% SiO_2 + 20% Al_2O_3(质量分数)和 0.1% SO_2 + 80% N_2 + 10% CO_2 + 3.5% O_2 +5 % H_2O（体积分数）；实验前，将烟灰充分研磨并加入适量丙酮配成悬浮液均匀涂在试样表面，涂覆量为 40-50mg/cm^2。实

验过程中，每隔一段时间取出试样清洗干净，称重、观察后重新涂烟灰继续实验。称重节点为 20，50，100，200，300，400 和 500h。

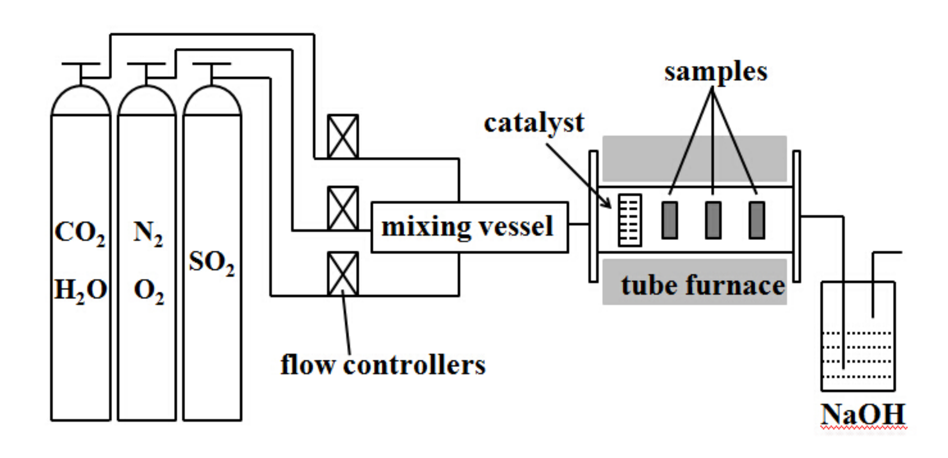


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic setup of corrosion experiments

采用增重法进行腐蚀增重曲线测定，用精度为 0.01 mg 电子天平测量试样重量变化，用带能谱的 Hitachi-S4800 扫描电镜观察腐蚀层表截面形貌及元素分布，并利用 Shimazdu-7000SX X 射线衍射仪（XRD）分析腐蚀产物的物相结构。为便于观察腐蚀层截面形貌，试样均采用化学镀镍处理。

3 实验结果

3.1 腐蚀增重曲线

图 2 为 4 种合金在 750℃模拟烟灰/气环境中的腐蚀增重曲线。由图可知，4 种合金具有相似的腐蚀增重规律；在腐蚀初期（20h），4 种合金均出现了快速增重现象，50h 之后随腐蚀进行，曲线增重逐渐减缓，直至趋于稳定；在相同腐蚀时间内，合金 Co 含量越高，腐蚀增重量越小。

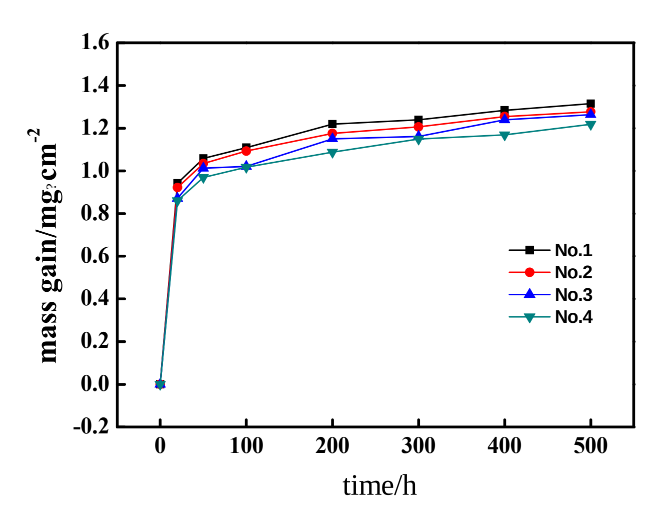


图 2 合金在 750℃中腐蚀增重曲线

Fig.2 Mass gain curves of the tested alloys after corrosion at 750℃

3.2 表面腐蚀形貌

图 3 所示为不同 Co 含量的 Ni-Fe 基模拟合金腐蚀 500h 表面形貌。由图可知，4 种合金

表面腐蚀产物形貌基本一致，呈不规则颗粒状，腐蚀产物结构致密完整，连续性好，无明显剥落、裂纹及气孔等缺陷，腐蚀产物颗粒尺寸均匀，有少量大颗粒腐蚀产物存在。

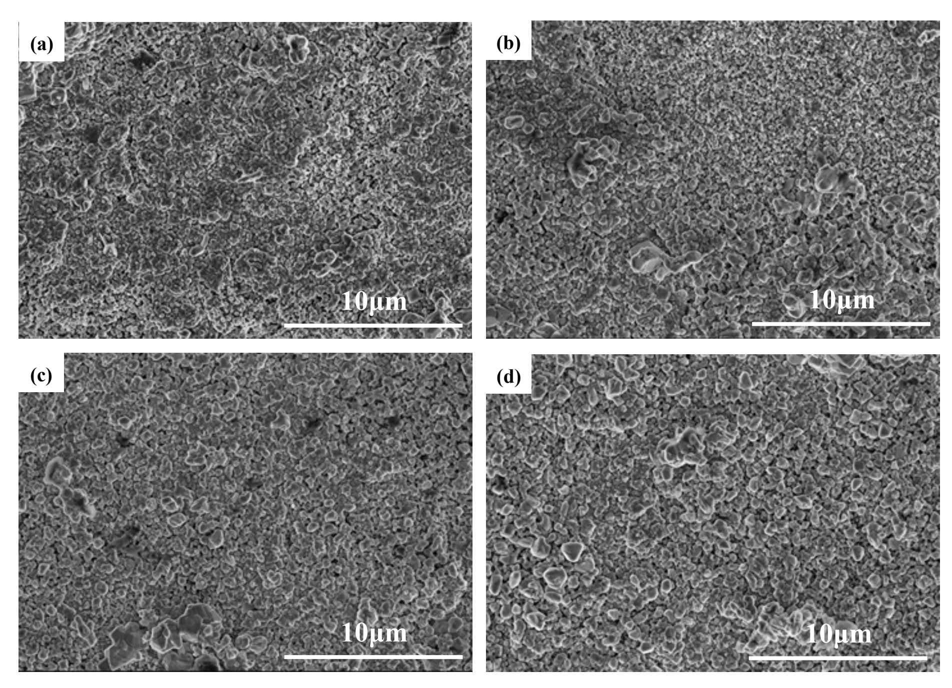


图 3 合金在 750℃中腐蚀 500h 表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of the tested alloys at 750℃ for 500h, (a) No.1, (b) No.2, (c) No.3, (d) No.4

3.3 腐蚀产物物相

图 4 所示为 4 种合金腐蚀 500h 后表面腐蚀产物物相分析；结果表明，不同 Co 含量合金表面腐蚀产物基本一致，主要为富 Cr、Fe 氧化物，另外还有少量(NiCo)Cr_2O_4 和 Al_2O_3 相存在。

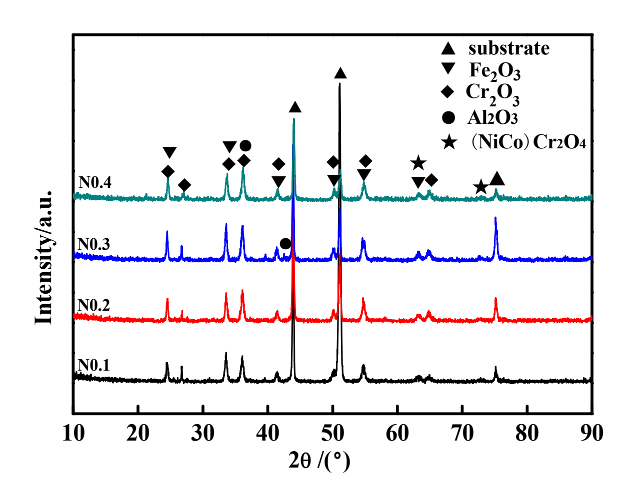


图 4 合金在 750℃腐蚀 500h 后腐蚀产物 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the tested alloys after corrosion at 750℃ for 500h

3.4 截面腐蚀形貌

图 5 所示为 4 种合金在 750℃腐蚀产物截面形貌。由图可知，合金表面腐蚀层连续完整、结构致密但厚度不均，在合金内部均有不同程度的内氧化现象；在相同的腐蚀温度下，随 Co 含量增加，腐蚀层厚度有所减小，内氧化程度明显减弱。以 No.1 合金腐蚀 500h 后的截

面元素分布进行分析，如图 6 所示，结果显示，750℃烟灰/气环境合金腐蚀产物以 Cr 的氧化物为主，并有少量 Fe、Ni 及 Co 氧化物分布于腐蚀产物层与合金界面之间，内氧化产物以 Al 的氧化物为主；另根据元素面分布，在腐蚀产物层、内氧化层以及基体中处均未发现 S 元素分布及硫化物的存在。

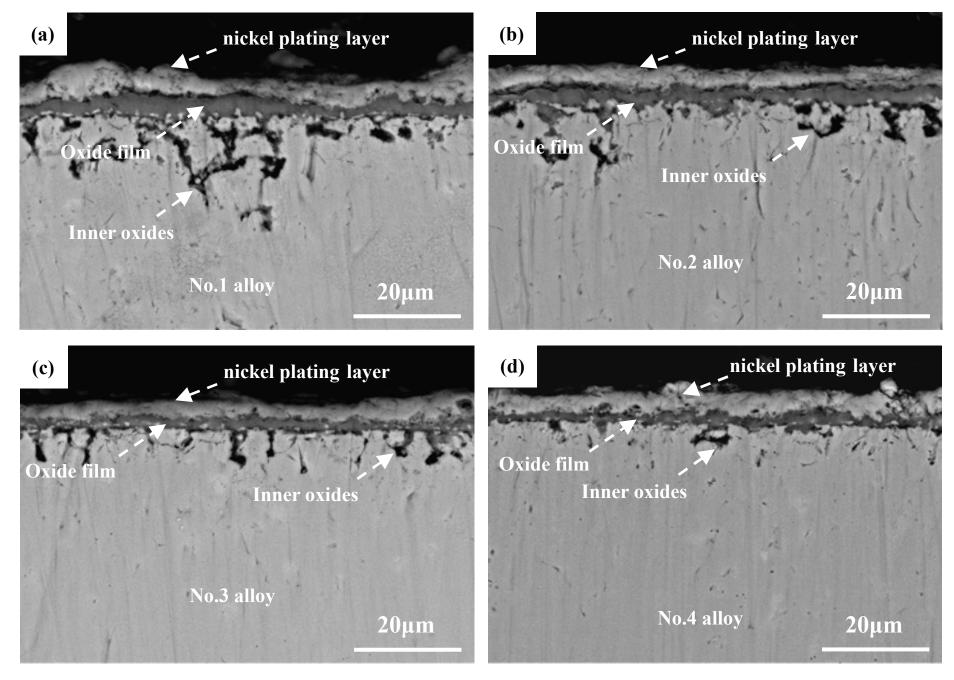


图 5 合金在 750℃中腐蚀 500h 截面形貌

Fig.5 Cross sectional micrographs of the tested alloys at 750℃ for 500h, (a) No.1, (b) No.2, (c) No.3, (d) No.4

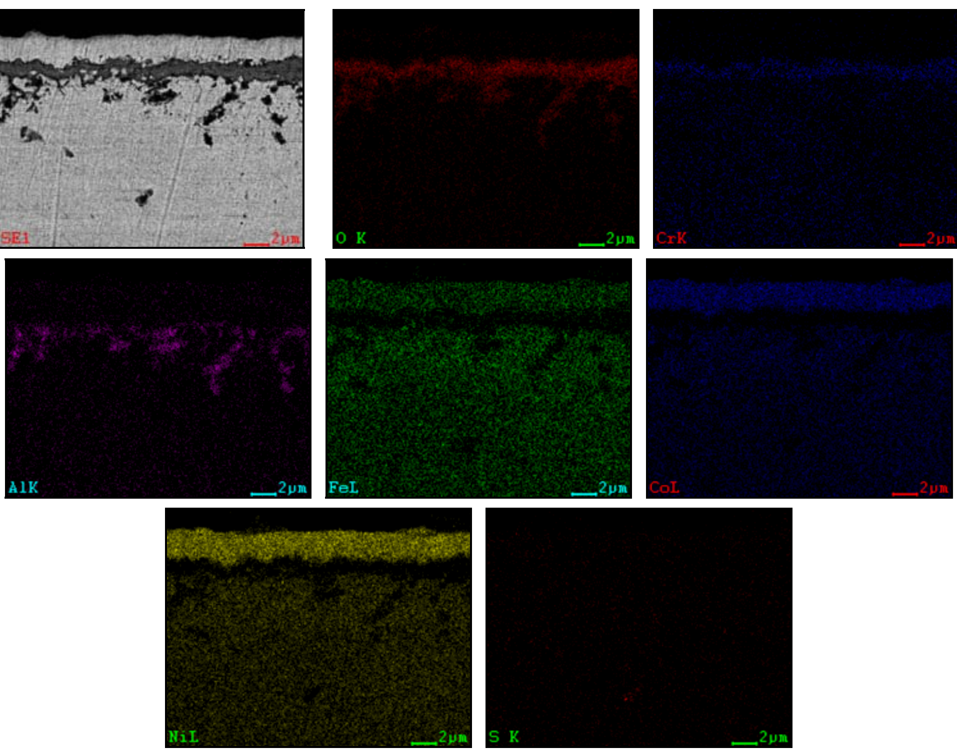


图 6 No.1 合金腐蚀 500h 的截面元素分布

Fig.6 Element mapping of No.1 alloy for 500h

4 讨论

实验合金在烟灰/气环境中腐蚀的主要因素来自碱金属硫酸盐溶解加速作用和烟气中O、S与合金形成的易挥发性腐蚀产物；而合金耐蚀性差异的主要原因在于合金表面保护性氧化膜（Cr_2O_3等）形成的时期及生长速率；在相同的腐蚀环境中，保护性氧化膜形成时期越早，生长速率越快，合金的耐蚀性就越好，反之则越差。

Co作为合金的添加元素，根据第三元素效应，可通过促进活波元素Cr的保护性氧化膜形成来改善合金的耐高温腐蚀性能。实验表明，Co合金在该Ni基合金中的良好作用主要表现在以下两个方面：一是高Co含量的实验合金可以促进氧化膜的快速形成，并有效降低腐蚀性元素S的扩散速度；另一方面Co含量的提高可在氧化膜内层形成高熔点Co的氧化物，防止了氧化膜过早破裂。

腐蚀增重曲线（图2）表明，在腐蚀实验初期，合金表面随温度的升高首先与煤灰中硫酸盐迅速发生反应生成Cr_2O_3、Fe_2O_3、CoO、NiO等金属氧化物，由于Cr、Fe元素更为活波，Cr_2O_3、Fe_2O_3将优先生长于合金表面，形成保护性氧化膜；张松等人[19]的研究也表明Co基合金具有良好的耐高温腐蚀性能关键在于Co能促进Cr_2O_3，Cr_2O_3•CoO或$CoCr_2O_4$的形成且这一氧化物膜结构致密且稳定；关德林等人[17]同样认为Co元素的添加可以提高合金表面氧化膜中Cr元素的含量，进一步促进了氧化膜Cr_2O_3初期的形成；腐蚀增重曲线在前期的显著升高也是对此观点的进一步体现；结合腐蚀产物截面形貌（图5）及厚度分析，随Co含量的升高，高Co含量（20wt.%）镍铁基合金在腐蚀初期更快、更早的在合金表面形成保护性氧化膜，膜层的形成及时阻止了环境中腐蚀元素O、S等与基体合金的接触，减缓与合金元素化学反应的发生，最终使得合金在相同的腐蚀时间内腐蚀产物层厚度较薄，腐蚀增重最小，内氧化程度较弱，而低Co的镍基合金促进表面氧化膜形成程度则相对缓慢，合金腐蚀较为严重，说明了Co对合金氧化膜的快速形成进而较早抵抗烟灰/气的腐蚀具有良好的促进作用；面分布结果（图6）显示合金内部未发现大量S元素的分布同时也说明了Co的添加能够有效减缓S元素的扩散，文章[17][19]也有相同的研究结论。

合金表面涂覆煤灰中含有大量硫酸盐类物质，在合金腐蚀初期表面氧化膜形成的同时煤灰中的低熔点硫酸盐$Na_3Fe(SO_4)_3$（熔点为624℃）和$K_3Fe(SO_4)_3$（熔点为618℃）等也随之形成并黏附在膜层表面[20]；在750℃高温腐蚀下，这些低熔点硫酸盐开始变为熔融态并与膜层中Fe_2O_3发生溶解反应，使氧化膜遭到破坏，膜层出现开裂，烟气中O、S等腐蚀介质随之快速渗透至膜层内部与基体合金中Fe、Cr、Ni、Co、Al等元素进一步发生反应，在形成Fe、Cr、Al等氧化物和Cr_xS_y、Ni_xS_y、CoS等硫化物使腐蚀层加厚的同时也使Cr元素不断消耗，出现贫Cr区，并且内硫化物和内氧化物可与合金元素形成低熔点共晶硫化物，如Ni-Ni_3S_2（熔点为635℃）、$NiCr_2O_4$等，Ni-Ni_3S_2的存在又加速低熔点硫酸盐形成，从而使热腐蚀不断加剧；Co元素的添加，提高了氧化膜及膜内层Co氧化物和硫化物的含量，由于其熔点较高（CoO熔点1935℃，CoS熔点1182℃），降低了保护性氧化膜的溶解，从而减缓了熔融硫酸盐的腐蚀进程；关德林等[17]人认为，如果生成的硫化物具有较高的熔点和稳定性，则合金具有较好的抗热腐蚀性能。另外，合金Co含量的提高使得其他低熔点共晶硫化物在基体合金中的穿入深度大大减小，阻碍了S在合金中的扩散，合金含钴愈多，S在合金中的扩散速率愈慢，内氧化程度就越小，表明了钴对合金耐高温腐蚀的改善作用。

5 结论

（1）随Co含量升高，合金氧化膜厚度减小，内氧化程度减弱，合金耐蚀性能得到改善，最高Co含量的镍铁基合金具有最低的腐蚀速率，但Co含量对合金的腐蚀动力学影响不大；

（2）合金在750℃烟灰/气环境中腐蚀产物结构连续完整，氧化膜结构致密，腐蚀产物

以 Cr 氧化物为主，腐蚀层中含有少量 $NiCr_2O_3$、硫化物以及富 Al 的内氧化腐蚀产物，腐蚀层内侧基体中尚无发现大量 S 元素的扩散。

参考文献

[1] Zhao H, Wei Y. Discussion on The mechanisms and factors of the gas side high temperature corrosion in water wall tubes for coal fired boilers[J]. Power Eng., 2002 22(2): 1700

赵虹，魏勇．燃煤锅炉水冷壁烟侧高温腐蚀的机理及影响因素[J]．动力工程学报, 2002, 22(2):1700

[2] Li M, Qiu J H, Xiang J, et al. An anti-corrosion simulation for the high temperature corrosion on boiler water-wall during different operation[J]. Proc.Chin.Soc.Electr. Eng., 2002, 22(7): 150

李敏，丘纪华，向军等．锅炉水冷壁高温腐蚀运行工况的防腐模拟[J]．中国电机工程学报, 2002, 22(7):150

[3] Qi H B, Guo Y Z, He Y D, et al. High temperature corrosion in boilers of coal fired power plants[J]. Corros.Sci. Prot.Technol., 2002, 14(2): 113

齐慧滨，郭英倬，何业东等．燃煤火电厂锅炉“四管”的高温腐蚀[J]．腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(2):113

[4] Shigeta J I, Hamao Y, Aoki H, et al. Development of a coal ash corrosivity index for high temperature corrosion[J]. J. Eng. Mater.Technol., 1985, 109:4(4):299

[5] Zhao S, Xie X, Smith G D, et al. The corrosion of inconel alloy 740 in simulated environments for pulverized coal-fired boiler[J]. Mater. Chem.Phys., 2005, 90(2):275

[6] Zhang T, Wei Z, Tian L, et al. Metal materials application analysis of 700℃ level advanced ultra-supercritical coal-fired boiler[J]. Inner Mong. Electr. Power, 2015(5):20

张涛，卫志刚，田力男等．700℃等级超超临界燃煤锅炉用金属材料应用分析[J]．内蒙古电力技术, 2015(5):20

[7] Patel S J, Debarbadillo J J, Baker B A, et al. Nickel base superalloys for next generation coal fired AUSC power plants [J]. Proc. Eng., 2013, 55(12):246

[8] Zhong Z, Gu Y, Yuan Y. Microstructural stability and mechanical properties of a newly developed Ni-Fe-base superalloy[J]. Mater. Sci. Eng., 2014, A 622:101

[9] Xie X S, Zhao S Q, Dong J X, et al. Structural stability and improvement of Inconel alloy 740 for ultra supercritical power plants[J]. J.Chin.Soc. Power Eng., 2011, 31(8):638

谢锡善，赵双群，董建新等．超超临界电站用 Inconel 740 镍基合金的组织稳定性及其改型研究[J]．动力工程学报, 2011, 31(8):638

[10] Viswanathan R, Henry J F, Tanzosh J, et al. U.S. Program on materials technology for ultra-supercritical coal power plants[J]. J. Mater. Eng. Perform., 2005, 14(3):281

[11] Patel S J. Introduction to Inconel alloy 740: an alloy designed for superheater tubing in coal-fired ultra supercritical boilers[J]. Acta Metall. Sin., 2005, 141(4):479

[12] Lin F S, Xie X S, Zhao S Q, et al. Selection of superalloys for superheater tubes of domestic 700 ℃ A-USC boilers[J]. J.Chi.Soc. Power Eng., 2011, 31(12):960

林富生，谢锡善，赵双群等．我国700℃超超临界锅炉过热器管用高温合金选材探讨[J]．动力工程学报, 2011, 31(12):960

[13] Chen M F, Sun J S, You C, et al. Effect of chromium and silicon on microstructure and corrosion resistance of Ni-based superalloy[J]. J. Tianjin Inst.Technol., 2000 16(1):6

陈民芳，孙家枢，由臣等．铬、硅含量对镍基高温合金组织及耐蚀性的影响[J]．天津理工学院学报，2000, 16(1):6

[14] 李殿魁．高温合金中钴的作用及节钴的前景[J]．上海钢研, 1981, (4): 63

[15] Guo T M, Jia J G, Nan X L, et al. Influence of cobalt element on corrosion resistance of Cr18-Ni9 austenitic stainless steel[J]. Trans.Mater.Heat Treat., 2013, 34(5):125

郭铁明，贾建刚，南雪丽等．钴元素对 Cr18-Ni9 奥氏体不锈钢耐蚀性能的影响[J]．材料热处理学报，2013, 34(5):125
[16] Srivastava M, Selvi V E, Grips V K W, et al. Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited nickel–cobalt alloy coatings[J]. Surf.Coat.Technol., 2006, 201(6):3051
[17] Guan D L, Lu Z H, Xiao Y T, et al. The effect of cobalt on the hot corrosion behavior of Ni-Base superalloys[J]. J. Chin. Soc. Corros. Protect., 1981, 1(4): 49
关德林，陆之汉，肖耀天等．钴对镍基高温合金抗热腐蚀性能影响的研究[J]．中国腐蚀与防护学报，1981, 1(4): 49
[18] Yan Y F, Xv X Q. Influences of Co on Hot Corrosion Performance of a New Austenitic Stainless Steel[J]. J. Mate r. Protec t., 2016, 49(1): 36
颜雨飞，徐向棋. Co 对新型奥氏体不锈钢热腐蚀性能的影响[J]．材料保护, 2016, 49(1): 36
[19] Zhang S, Zhang C H, Wu W T, et al. The Behavior of Corrosion of the laser Melted Co-Base Alloy Coating in the High Temperature Salt Bath[J]. J.Shenyang Univ.Technol., 1990. 12(1): 27
张松，张春华，吴维韬等．激光熔敷钴基合金高温腐蚀的试验研究[J]．沈阳工业大学学报, 1990, 12(1): 27
[20] Srivastava S C, Godiwalla K M, Banerjee M K. Review Fuel ash Corrosion of Boiler and Superheater Tubes[J]. J. Mater. Sci., 1997, 32(4): 835.